



УДК 577.352+544.725.2

Abstract

Pogorielov M.V.*,
Gusak Ye.V., Babich I.M.,
¹⁾Kalinkevich O.V.,
¹⁾Kalinkevich A.N.,
Somokhvalov I.I.,
¹⁾Danilchenko S.N.,
²⁾Skliar A.M.
Sumy State University,
2. Rimskogo-Korsakova str.,
Sumy, Ukraine, 40007;
¹⁾Institute of Applied Physics,
58, Petropavlovskaya St., Sumy
Ukraine, 40007;
²⁾Sumy State Pedagogical
University,
87, Romenskaya St., Sumy,
Ukraine, 40002

TRACE ELEMENTS SORPTION BY THE CHITOSAN-BASED MATERIALS

The most important function of enterosorbents is their ability to bind toxins both of exogenous and endogenous origin. Wide range of commercial sorbents applies in various intoxications, poisonings or infections, pathology of liver, pancreas or kidney with chronic renal failure. The toxic trace elements are determined among the most spread toxins. They get into the organism in different ways, including nutritional. Majority of the known sorbents exhibit high absorption properties for this type of toxicants, however development and research of new enterosorbents are relevant biomedical problem.

Chitosan – a biologically active heteropolysaccharide consisting of N-glucosamine and N-aceto-glucosamine obtained by deacetylation of chitin, one of the most common natural polymers. Chitosan high sorption activity observed in several studies: so the active centers in sorption processes are amino groups, which form complexes with trace elements' ions. Furthermore, a certain contribution is OH group (particularly the C3-position.) Adsorption – chelation (ion substitution) – is also discussed as possible mechanisms for the formation of complexes, wherein the interaction depends on the type of solution composition, pH, and the ion types. When cleaning the environment from pollutants, it is important to have not only an effective sorbent, but the sorbent in a convenient form. Powders are hard to remove; films and gels are not applicable for all cases. The most convenient form for sorption, are obviously porous beads or granules. In this regard, the aim of our research was to study the sorption activity of chitosan-apatite complex and lyophilized chitosan against toxic trace elements.

Beads were obtained from a 2% solution of chitosan (200 kDa, 82 % deacetylation rates) by dropping the solution through a 2 mm diameter needle in a 5 % sodium hydroxide solution under continuous mixing. The beads were kept in the alkali solution overnight, permanently washed with water and freeze dried. Chitosan beads containing hydroxyapatite were prepared by adding a solution of chitosan in 1 M calcium chloride solution and 1 M solution of calcium dihydrogen phosphate (Ca/P ratio – 1.67). The beads were kept in a 5 % alkaline solution for 24 hours and then washed with water and freeze-dried.

To determine sorption activity of samples, we placed 1 gram of each sample in a 100 ml solution (pH – 6.0) containing 5 mg per liter of a trace elements – Mn^{+2} , Cr^{+3} , Fe^{+2} , Cd^{+2} , and Cu^{+2} . The solution was shaken by automatic shaker throughout the experiment at 30 oscillations per minute. We used activated carbon for comparison series. The solution was filtered in each series in 30, 60, 360 and 720 minutes and the content of trace elements was measure in a liquid phase by atomic absorption.

It should be noted that for 12 h (720 min) the chitosan-apatite beads absorbed all trace elements almost completely (99–100 %), while the chitosan based absorbed cadmium and copper better exhibiting minimal affinity for iron, chromium and poorly absorbed manganese ($Cd > Cu > Fe > Mn > Cr$); activated carbon also absorbed cadmium and copper better, to a lesser sorbs iron, manganese and did not absorb chromium ($Cu > Cd > Fe > Mn$).

When we used the chitosan-based beads as sorbents, it was difficult to consider the kinetics of absorption and the releasing of some elements in the solution after polymer restructuring. The chitosan apatite beads were preferably hold in contact with a cleaning medium for 12 h; at the same time during the first 30 minutes that sorbent absorbed about 90 % of copper, manganese, iron, cadmium and 50 % of chromium. Beads of chitosan during the first 30 min absorbed only 90 % of copper and more than 50 % of cadmium, manganese, and about 40 % of chromium.

Key words: sorbents, chitosan, chitosan/hydroxylapatite, heavy metals.

Corresponding author: * pogorelov_max@mail.ru

Резюме

Погорелов М. В. *,

Гусак Е. В., Бабич И. М.,

¹⁾Калинкевич О. В.,

¹⁾Калинкевич А. Н.,

Самохвалов И. И.,

¹⁾Данильченко С. Н.,

²⁾Скляр А. М.

Сумский государственный университет,

ул. Римского-Корсакова, 2,
Сумы, Украина, 40007;

¹⁾Институт прикладной физики
Национальной академии наук Украины,

ул. Петропавловская, 58,
Сумы, Украина, 40007;

²⁾Сумский государственный педагогический университет,
ул. Роменская, 87, Сумы,
Украина, 40002

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

В статье рассмотрены особенности синтеза материалов на основе чистого хитозана и соединения хитозан-гидроксилатапатита для применения в качестве сорбента тяжелых металлов. Для получения структурных характеристик полученных материалов использовали ИК-спектроскопию, рентгеновскую дифракцию и растровую электронную микроскопию. Исследование сорбционных свойств материалов проводили по отношению к ионам Mn^{+2} , Cr^{+3} , Fe^{+2} , Cd^{+2} и Cu^{+2} в водном растворе при pH 6,0. Результаты исследования показали высокую сорбционную активность хитозан-гидроксилатапатита в отношении всех ионов, в то время как материалы на основе хитозана имели наибольшую активность в отношении кадмия, меди и железа. Более медленная сорбция элементов, изменение сорбционной активности во времени свидетельствуют о том, что предлагаемые сорбенты можно использовать в сложных биотехнологических процессах, а также в качестве сорбентов с активностью в дистальных отделах кишечника.

Ключевые слова: сорбенты, хитозан, хитозан/гидроксилатапатит, тяжелые металлы.

Резюме

Погорелов М. В. *, Гусак Е.

В., Бабич И. М.,

¹⁾Калинкевич О. В.,

¹⁾Калинкевич А. Н.,

Самохвалов И. И., ¹⁾

Данильченко С. Н., ²⁾Скляр

А. М.

Сумський державний
університет,

вул. Римського-Корсакова, 2,
Суми, Україна, 40007;

¹⁾Інститут прикладної фізики
Національної академії наук
України,

вул. Петропавлівська, 58,
Суми, Україна, 40007;

²⁾Сумський державний педагогічний університет,
вул. Роменська, 87, Суми,
Україна, 40002

СОРБЦІЯ ІОНІВ МЕТАЛІВ МАТЕРІАЛАМИ НА ОСНОВІ ХІТОЗАНА

Стаття вивчає особливості синтезу матеріалів на основі чистого хітозану і сполуки хітозан-гидроксилатапатиту для використання у якості сорбенту важких металів. Ми використовували ІК-спектроскопію, рентгенівську дифракцію та растрову електронну мікроскопію щоб отримати структурну характеристику досліджуваних матеріалів. Вивчення сорбційних властивостей матеріалів проводили на іонах Mn^{+2} , Cr^{+3} , Fe^{+2} , Cd^{+2} і Cu^{+2} у водному розчині з pH 6,0.

Результати дослідження продемонстрували високу сорбційну активність хітозан-гидроксилатапатиту відносно всіх іонів, в той час як матеріали на основі хітозану проявили найбільшу активність відносно кадмію, міді та заліза. Більш повільна сорбція елементів, поступова зміна сорбційної активності свідчать про те, що запропоновані сорбенти можна використовувати у складних біотехнологічних процесах, а також у якості активних сорбентів у дистальних відділах кишечника.

Ключові слова: сорбенти, хітозан, хітозан/гидроксилатапатит, важкі метали.

Автор ответственный за корреспонденцию: * pogorelov_max@mail.ru

Введение

Наиболее значимой функцией энтеросорбентов остается их способность к связыванию токсинов различной природы как экзогенного, так и эндогенного происхождения. Широкий спектр коммерческих сорбентов позволяет применять данные препараты при различных интоксикациях, отравлениях, неинфекционной патологии желудочно-кишечного тракта, заболеваниях печени, поджелудочной железы, патологии почек с наличием хронической почечной недостаточности. Одним из распространенных экзотоксикантов в настоящее время являются тяжелые металлы (ТМ), которые поступают в организм различными путями, в том числе и алиментарным. Большинство известных сорбентов проявляют высокие поглощающие свойства в отношении данного вида токсикантов, тем не менее разработка и исследование новых энтеросорбентов представляют собой актуальную медико-биологическую проблему [1]. Природные полимерные адсорбенты весьма перспективны для концентрирования и удаления ТМ из водных растворов. В силу биосовместимости такие адсорбенты могут использоваться как для очистки внешней окружающей организм среды (загрязненных промышленных стоков, питьевой воды и т.д.), так и для элиминации ТМ из внутренней среды организма (энтеросорбенты).

В нашей работе исследовалась сорбционная способность бус на основе природного полисахарида хитозана и гидроксилалатита по отношению к железу, марганцу, меди, хрому и кадмию в сравнении с наиболее известным и широко применяемым углеродным адсорбентом – активированным углем. Все указанные элементы загрязняют окружающую среду в результате антропогенной деятельности и вызывают целый спектр патологии всех органов и систем организма (табл.1).

Хитозан – биологически активный гетерополисахарид, состоящий из N-глюкозаминов и N-ацетоглюкозаминов, которые получают путем деацетилирования хитина, одного из наиболее распространенных в природе полимеров (рис. 1).

Высокая сорбционная активность хитозана отмечена в ряде работ [2; 3], при этом отмечено, что активными центрами в сорбционных процессах являются аминогруппы, которые

образуют комплексы с ионами металлов. Кроме того, определенный вклад вносят ОН-группы (особенно в С3-позиции). Адсорбция, хелатирование, ионное замещение также обсуждаются как возможные механизмы для формирования комплексов, при этом тип взаимодействия зависит от состава раствора, pH и вида иона [4].

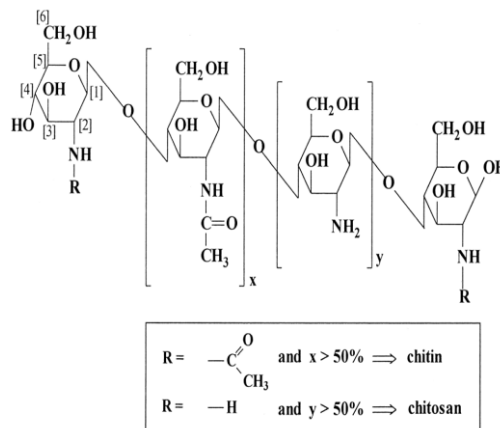


Рис. 1. Структурная формула хитина и хитозана

Селективность хитозана в виде пленки демонстрирует сродство к ионам в следующем порядке: $\text{Cu}^{+2} > \text{Hg}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Co}^{+2} \sim \text{Ca}^{+2}$ и $\text{Eu}^{+3} > \text{Nd}^{+3} > \text{Cr}^{+3} > \text{Pr}^{+3}$ [5]. На сорбционную активность хитозана влияют его основные характеристики, прежде всего степень деацетилирования и молекулярная масса (при их возрастании сорбционные способности хитозана усиливаются), размер частиц, кристалличность, способ обработки, модификации хитозана, в частности лиофилизация, повышают сорбционную его активность [6].

Сочетание хитозана с минеральным компонентом изменяет сорбционную активность полимера. В обзоре [7] представлены данные по применению различных композитов хитозана для удаления ТМ из раствора. Наличие дополнительного компонента не только влияет на сорбцию, но и позволяет преодолеть растворимость хитозана в кислой среде. Так, в исследованиях по изучению сорбционных свойств хитозана по отношению к ТМ доказано возрастание сорбирующей способности при использовании комплексов хитозан-коттон [8; 9], хитозан-магнетит [10], хитозан-целлюлоза [11], хитозан-перлит [12], хитозан-альгинат [13; 14] и хитозан-клиноптилолит [15].

Таблица 1

Некоторые эффекты исследуемых тяжелых металлов [21]		
Элемент	Источник загрязнения	Клинические проявления избытка металла в организме
Cu	Химическая, металлургическая промышленность, шахты, эрозия трубопроводов	функциональные расстройства нервной системы (ухудшение памяти, депрессия, бессонница), при вдыхании паров может проявляться "медная лихорадка" (озноб, высокая температура, проливной пот, судороги в икроножных мышцах), воздействие пыли и окиси меди может приводить к слезотечениям, раздражениям конъюнктивы и слизистых оболочек, головной боли, слабости, болям в мышцах, желудочно-кишечным расстройствам, поражению печени с развитием цирроза и вторичным поражением головного мозга, связанным с наследственным нарушением обмена меди и белков (болезнь Вильсона - Коновалова), аллергодерматозы, увеличение риска развития атеросклероза, гемолиз эритроцитов, появление гемоглобина в моче, анемия
Fe	Металлургическая, металлообрабатывающая, лакокрасочная, текстильная промышленность	отложение железа в тканях и органах, сидероз, головные боли, головокружение, повышенная утомляемость, слабость, пигментация кожи, изжога, тошнота, рвота, боли в желудке, диарея, изъязвление слизистой оболочки кишечника, печеночная недостаточность, фиброз, повышение риска развития атеросклероза, болезней печени и сердца, артритов, диабета, угнетение клеточного и гуморального иммунитета, увеличение риска развития инфекционных и опухолевых заболеваний, потеря аппетита, уменьшение массы тела
Mn	Сточные воды шахт, химическая и металлургическая промышленность	вялость, утомляемость, сонливость, заторможенность, ухудшение памяти, депрессия, нарушения мышечного тонуса, парестезии, замедленность и скованность движений, нарушения походки, снижение мышечного тонуса, атрофия мышц, развитие паркинсонизма, энцефалопатии, диффузное узелковое поражение легких, развитие манганокониоза (при вдыхании пыли)
Cd	Рудообогатение, гальваническое, химическое, металлургическое производства	простатопатия, кардиопатия, гипертония, эмфизема легких, остеопороз, деформация скелета, нефропатия, анемия, развитие дефицита цинка, селена, меди, железа, кальция
Cr	Гальваническое производство, отходы кожевенных заводов, циркуляционные системы охлаждения, производство клея, средств для стирки	воспалительные заболевания с тенденцией к изъязвлению слизистых оболочек (перфорация носовой перегородки), аллергизирующее действие, дерматиты и экзема, астматический бронхит, бронхиальная астма, астено-невротические расстройства, увеличение риска онкологических заболеваний

В приведенных исследованиях эффективность сорбции ТМ зависела от элемента и типа композита и составляла от 13,05 мг/г для Cr (VI) при использовании хитозан-целлюлозы до 719,39 мг/г для Cu (II) при использовании комплекса хитозан-клиноптилолит. При этом во всех исследованиях pH раствора был в диапазоне от 4,0 до 6,5, модификация хитозана такими агентами, как глютаральдегид или создание комплексов и производных хитозана позволяет использовать его и в кислой среде.

В то же время нанокристаллический гидроксилпатит также обладает некоторыми сорбционными свойствами. В работе [16] продемонстрировано, что наноразмерный гидроксилпатит лучше сорбирует Pb^{2+} , чем Cu^{2+} и Cd^{2+} . Показана высокая способность поглощать ионы Cd (II), Cr(III), Cu(II) у композита хитозан/гидроксилпатит (2:1) при pH 6–7, температуре 35 °C и времени контакта 60 мин [17]. В указанных условиях сорбировалось от 75 % до 90 % ионов. В

работе [18] при использовании сорбента с соотношением хитозана к гидроксилapatиту 0,12:1 в течение 60 мин при 25 °С и соотношением жидкость: твердый сорбент 0,6:1 ионы Cd (II), Pb (II) и Zn (II) поглощаются на 99,25, 75,16 и 79,33 % соответственно. Таким образом, остается неизученным вопрос кинетики сорбции ионов и сорбционные способности композита в отношении многих ТМ.

При очистке сред от загрязнителей важно иметь не только эффективный сорбент, но и сорбент в удобной форме. Порошки при необходимости сложно удалить, пленки и гели применимы не для всех случаев. Наиболее удобной формой для сорбции, очевидно, являются пористые бусы или гранулы.

В связи с этим целью нашей работы стало изучение сорбционной активности хитозан-апатитного комплекса и лиофилизированного хитозана по отношению к тяжелым металлам.

Материалы и методы

Получение материала

Бусы получали из 2 % раствора хитозана (200 кДа, СДА 82 %, Щелково, «Биопрогресс») путем прикапывания раствора через иглу диаметром 2 мм в 5 % раствор гидроксида натрия при непрерывном перемешивании. Образовавшиеся бусы выдерживали в растворе щелочи в течение ночи. Многократно промывали водой, высушивали лиофильно. Схема получения представлена на рис.2.



Рис. 2. Схема получения бус на основе хитозана и хитозана/гидроксилapatита

Хитозановые бусы, содержащие гидроксилapatит, получали добавлением в раствор хитозана 1М раствора хлорида кальция и 1 М раствора дигидрофосфата кальция

(соотношение Ca/P 1,67). Полученные бусы выдерживали в 5 % растворе щелочи 24 ч. Промывали водой, лиофильно высушивали.

Электронная микроскопия

Исследования методом растровой электронной микроскопии выполнены на приборе РЭММА-102 (SELMi, Украина). Для предотвращения накопления поверхностного заряда при электронно-зондовом эксперименте образцы покрывали тонким слоем (30–50 нм) углерода в вакуумной установке ВУП-5М (SELMi, Украина).

ИК-спектроскопия

ИК-спектры были получены на инфракрасном спектрометре “Spectrum One” (“Perlin Elmer”). Перед измерением измельченные образцы смешивали с порошком KBr и прессовали в таблетку.

Рентгеновская дифракция

Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре ДРОН 4-07 («Буревестник», Россия). Использовали излучение CuK α (длина волны 0,154 нм) при условиях фокусировки по Брэггу-Брентано (θ -2 θ)(2 θ -брэгговский угол). Ток и напряжение на рентгеновской трубке имели значения 20 мА и 30 кВ соответственно. Образцы снимали в режиме непрерывной регистрации (скорость 2°/мин) в диапазоне углов 2 θ от 8 до 50°. Все процедуры обработки экспериментальных данных были выполнены с помощью программного пакета поддержки эксперимента и обработки результатов (DIFNIN-1, ТОО «Эталон ПТЦ».

Исследование сорбционной способности бус

Для определения сорбционной активности исследуемых препаратов навеску пробы массой 1 г помещали в 100 мл раствора (pH – 6,0), содержащего 5 мг/л одного из металлов – Mn⁺², Cr⁺³, Fe⁺², Cd⁺² и Cu⁺². Раствор металлов с сорбентом встряхивали в автоматическом шейкере на протяжении всего эксперимента со скоростью 30 колебаний в минуту. Для сравнения использовали толченый активированный уголь (фармакопейный). В каждом опыте было использовано по 6 образцов исследуемого сорбента.

После проведения сорбции осадок отфильтровывали в каждой серии через 30, 60, 360 и 720 минут и определяли содержание ионов металла в равновесной жидкой фазе атомно-адсорбционным методом. Степень

извлечения (R, %) рассчитывали по формуле [19]: $R = (Q_{исх} - Q_k) \times 100 / Q_{исх}$, где: $Q_{исх}$ – количество ионов металла в исходном растворе; Q_k – количество ионов металла, найденное после сорбции в водной фазе.

Для каждого временного промежутка рассчитывали среднее значение и ошибку средней величины. Достоверность разницы степени извлечения металлов из раствора определяли с расчетом t-критерия в пакете программного обеспечения GraphPad. Достоверной считали разницу при значении $p \leq 0,05$.

Результаты исследования и их обсуждение

Синтез и характеристика сорбентов

Для получения бус использовали низкомолекулярный хитозан с достаточно высокой степенью дезацетилирования, а в качестве растворителя хитозана – уксусную кислоту. При растворении хитозана в уксусной кислоте происходят протоинирование свободной аминогруппы и трансформация хитозановых цепей в червеобразные структуры: $R-NH_2 + H^+ \rightarrow R-NH_3^+$.

При добавлении растворов солей Ca^{2+} , $2Cl^-$, Na^+ , HPO_4^- в раствор хитозана указанные ионы находятся между волокнами хитозана или связаны с ним. При повышении pH происходит формирование кристаллов гидроксиапатита между волокнами хитозана. Из червеобразной структуры хитозан превращается в компактную конформацию «случайный клубок» и осаждается: $R-NH_3^+ + OH^- \rightarrow R-NH_2(\downarrow) + H_2O$.

В этой структуре гидроксиапатитные кристаллические зародыши занимают свое место и становятся стабильными в результате выдерживания при pH 10–11 в течение 24 часов: $10Ca^{2+} + 6H_2PO_4^- + 10OH^- \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 12H_2O$

Капли раствора хитозана без солей и с солями при резком изменении pH сохраняют свою форму. При удалении воды из таких сформированных бус путем лиофильного высушивания образуются поры. Фото сформированных и лиофильно высушенных бус на основе хитозана представлено на рис. 3.

Бусы имеют шероховатую, пористую поверхность, что может способствовать их сорбционным свойствам (рис. 4).



А



В

Рис. 3. Сформованные влажные (А) и лиофильно высушенные (В) бусы на основе хитозана

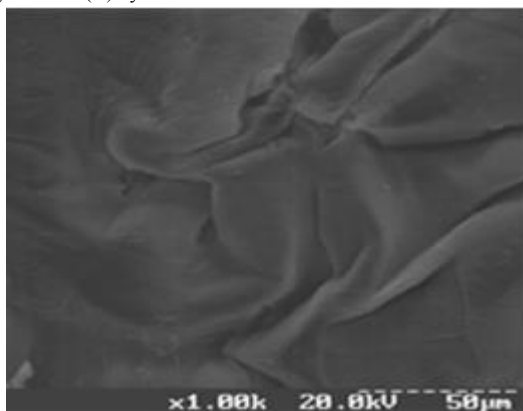


Рис. 4. Растровая электронная микроскопия поверхности лиофильно высушенных бус на основе хитозана. X 1000

Согласно данным рентгеновской дифракции хитозан характеризуется преимущественно аморфной структурой, а гидроксиапатит представляет собой нанокристаллы (рис. 5).

ИК-спектроскопия свидетельствует, что в результате формирования бус существенных изменений в химической структуре хитозана не произошло (рис. 6).

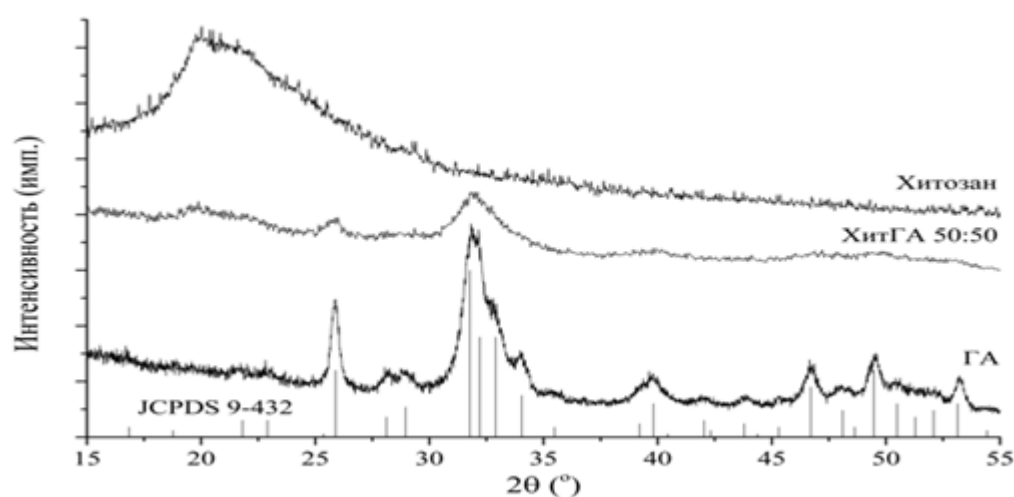


Рис. 5. Кривые рентгенодифракционных характеристик хитозана, кристаллического гидроксилапатита (ГА) и композиционного сорбента хитозан/гидроксилапатит (ХитГА 50:50)

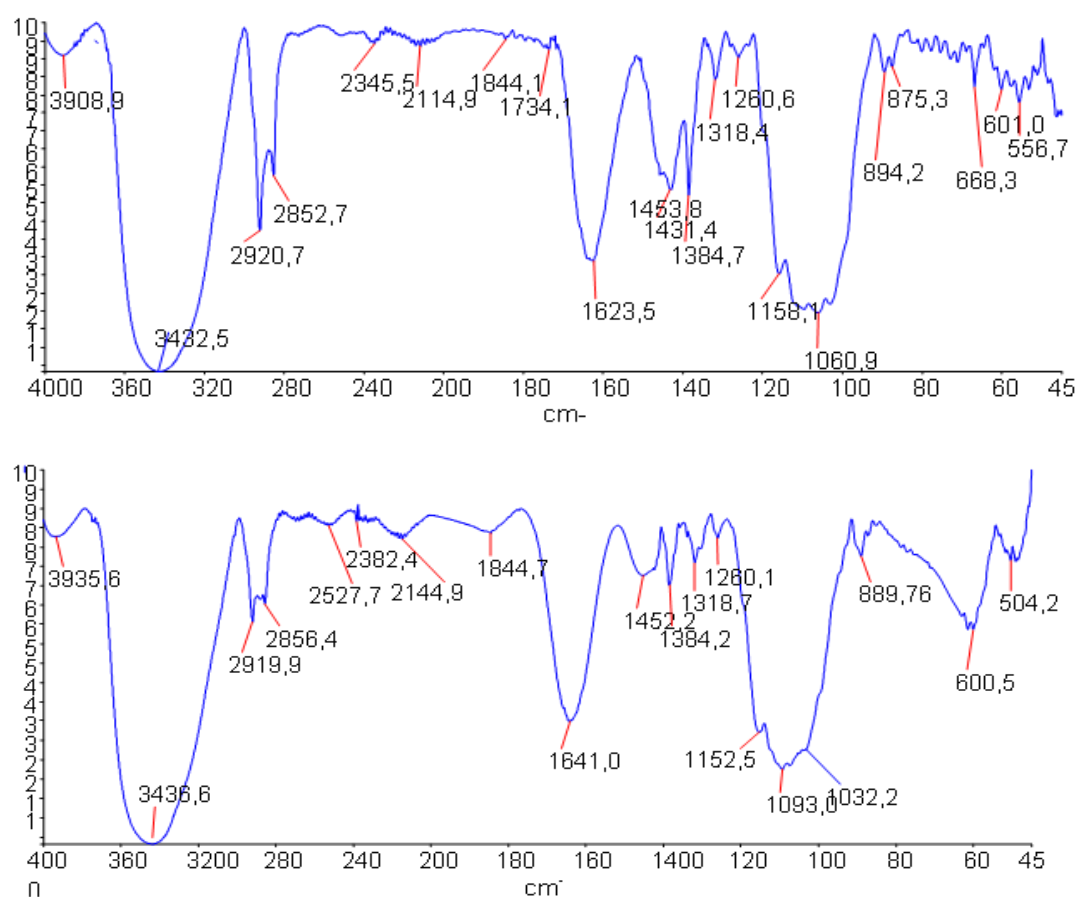


Рис. 6. ИК-спектры хитозана (вверху) и хитозановых бус (внизу)

Сорбция ионов бусами

При изучении сорбции меди из раствора следует отметить, что за 720 мин происходит практически полное поглощение имеющихся в растворе ионов всеми исследуемыми сорбентами (рис. 7). Сорбенты на основе хитозана и гидроксилapatита в указанном аспекте не отличаются от активированного угля. Однако кинетика сорбции различна. Активированный уголь – сорбент с относительно жесткой структурой, сорбирует медь в течение первых 30 мин, далее поглощение практически не происходит. Бусы на основе хитозана и хитозан/гидроксилapatит сорбируют медь значительно медленнее, при этом через 60 мин происходит выход части уже сорбированного элемента, что возможно объяснить структурными перестройками полимера. Так, степень извлечения металла сорбентом на основе хитозана снижается на 60-й минуте до $(83,64 \pm 4,12) \%$, в дальнейшем увеличиваясь до $(96,12 \pm 2,72) \%$ и $(98,79 \pm 0,74) \%$ на 360-й и 720-й минуте соответственно. Через 720 минут мы не наблюдаем достоверной разницы в сорбции металла всеми исследуемыми сорбентами. Разница в степени извлечения меди из раствора новыми сорбентами отсутствует во все сроки наблюдения, лишь через 360 минут наблюдается

более эффективная сорбция металла хитозаном ($p = 0,038$).

Также практически полностью за 720 минут из раствора сорбируется железо (рис. 8). Сорбция активированным углем происходит за 60 мин, далее концентрация элемента в растворе не меняется, достигая $(87,13 \pm 2,38) \%$. При сорбции хитозановыми бусами концентрация элемента в растворе существенно снижается через 360 мин – до $(72,17 \pm 2,59) \%$ (т. е. в 6 раз медленнее), степень сорбции достоверно ниже, чем в группе с активированным углем ($p = 0,026$). Через 720 минут процент сорбции достигает $(88,97 \pm 4,62) \%$ ($p = 0,73$). Иная ситуация наблюдается с бусами, содержащими помимо хитозана гидроксилapatит. За первые 30 минут сорбируется $(97,39 \pm 0,86) \%$ элемента, достоверно превышая уровень абсорбции активированным углем ($p = 0,0005$) и чистым хитозаном ($p \leq 0,0001$). Через 60 и 360 минут происходит выход части элемента в раствор и его полная реабсорбция происходит за 720 мин. Следует отметить, что хитозан/гидроксилapatит полностью сорбирует железо из смоделированного раствора и степень извлечения металла была достоверно выше в сравнении с чистым хитозаном во все временные промежутки (табл. 2).

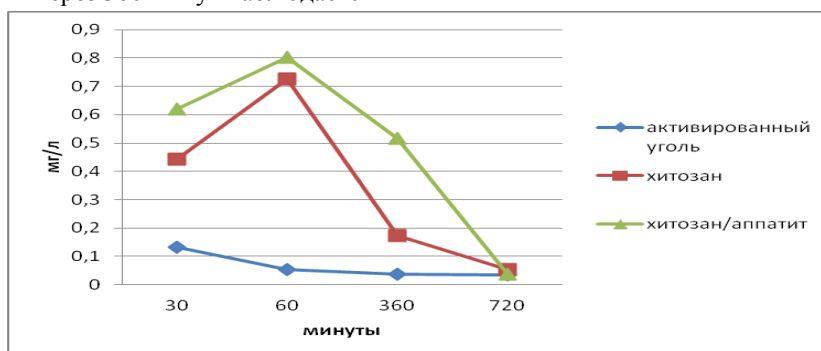


Рис. 7. Динамика снижения концентрации меди в растворе при использовании различных типов сорбента

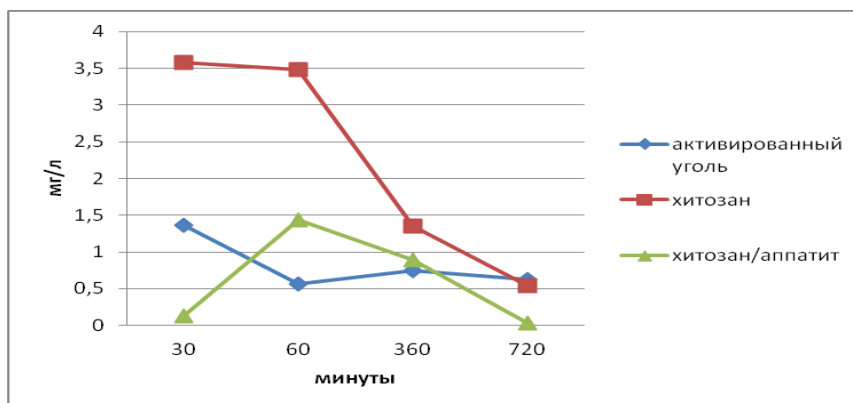


Рис. 8. Динамика снижения концентрации железа в растворе при использовании различных типов сорбента

Таблица 2

Степень извлечения металлов из растворов в исследуемые временные промежутки						
Образец	Время сорбции, мин	Степень извлечения металлов из раствора, %				
		Cu, N = 6	Mn, N = 6	Fe, N = 6	Cd, N = 6	Cr, N = 6
Активированный уголь	30	97,00 ± 1,5	29,70 ± 1,46	71,97 ± 4,91	66,40 ± 1,23	–
	60	98,78 ± 1,02	44,47 ± 2,43	88,44 ± 2,65	90,60 ± 3,67	–
	360	99,17 ± 0,74	45,90 ± 1,02	84,60 ± 4,04	96,99 ± 1,27	–
	720	99,25 ± 0,65	50,53 ± 4,21	87,13 ± 2,38	91,50 ± 2,57	–
Хитозан	30	90,06 ± 1,89 p = 0,99	42,19 ± 2,84 p = 0,0029	26,21 ± 1,25 p ≤ 0,0001	65,15 ± 3,94 p = 0,76	39,11 ± 2,17
	60	83,64 ± 4,12 p = 0,0051	52,09 ± 3,09 p = 0,08	28,29 ± 2,47 p ≤ 0,0001	91,04 ± 2,19 p = 0,92	33,54 ± 1,95
	360	96,12 ± 2,72 p = 0,30	26,88 ± 1,77 p ≤ 0,0001	72,17 ± 2,59 p = 0,026	98,04 ± 0,49 p = 0,79	29,45 ± 1,04
	720	98,79 ± 0,74 p = 0,65	33,28 ± 1,53 p = 0,0034	88,97 ± 4,62 p = 0,73	99,00 ± 0,52 p = 0,016	27,32 ± 0,86
Хитозан-гидроксиапатит	30	86,08 ± 3,02 p = 0,99 p ₁ = 0,091	91,00 ± 3,72 p ≤ 0,0001 p ₁ ≤ 0,0001	97,39 ± 0,86 p = 0,0005 p ₁ ≤ 0,0001	91,54 ± 2,86 p ≤ 0,0001 p ₁ = 0,0003	57,75 ± 1,47 p ₁ ≤ 0,0001
	60	81,92 ± 2,66 p = 0,0001 p ₁ = 0,073	95,66 ± 2,23 p ≤ 0,0001 p ₁ ≤ 0,0001	70,31 ± 2,45 p = 0,0005 p ₁ ≤ 0,0001	94,88 ± 1,58 p = 0,92 p ₁ = 0,042	89,32 ± 3,88 p ₁ ≤ 0,0001
	360	88,40 ± 1,75 p = 0,0002 p ₁ = 0,038	99,43 ± 0,32 p ≤ 0,0001 p ₁ ≤ 0,0001	81,54 ± 3,05 p = 0,55 p ₁ = 0,041	98,82 ± 0,93 p = 0,63 p ₁ = 0,86	99,65 ± 0,31 p ₁ ≤ 0,0001
	720	99,19 ± 0,67 p = 0,95 p ₁ = 0,75	99,90 ± 0,08 p ≤ 0,0001 p ₁ ≤ 0,0001	99,39 ± 0,24 p = 0,0004 p ₁ = 0,048	100,00 p = 0,007 p ₁ = 0,08	100,00 p ₁ ≤ 0,0001
p – достоверность разницы между степенью извлечения металла активированным углем и хитозановыми сорбентами; p ₁ – достоверность разницы между степенью извлечения металла хитозаном и хитозан-гидроксиапатитом						

Полностью сорбирует из раствора хитозан/гидроксиапатит также и марганец в отличие от угля и хитозана, сорбция которыми незначительна (рис. 9). Очевидно в данном случае происходят интенсивные реакции замещения марганцем кальция в структуре гидроксиапатита, хитозан же в связывании участия практически не принимает, так как в случае использования чистого хитозана сначала происходит незначительное снижение концентрации элемента в растворе за счет

набухания полимера, а затем выход элемента в раствор с незначительным последующим связыванием части марганца. Через 720 минут степень извлечения марганца из раствора активированным углем составляет (50,53 ± 4,21) %, хитозаном значительно меньше – (33,28 ± 1,53) % (p = 0,0034). Процент сорбции металла хитозан/гидроксиапатитом составляет от (95,66 ± 2,23) % через 30 минут до (99,90 ± 0,08) % – через 720, что достоверно

выше в сравнении с активированным углем и чистым хитозаном.

Полностью сорбирует из раствора за 720 ч хитозан и хитозан/гидроксилапатит кадмий, очевидно как за счет связывания с хитозаном, так и за счет удерживания этого элемента в структуре гидроксилапатита. Хитозан/гидроксилапатит связывает основную часть кадмия в первые 30 мин (рис. 10) в отличие от хитозана и активированного угля, которые сорбируют основную часть металла через 60 минут. При этом через 720 минут происходит более эффективная и достоверная адсорбция кадмия как хитозаном ($p = 0,016$), так и хитозан/гидроксилапатитом ($p = 0,007$) в сравнении с активированным углем. Через 360 и 720 минут мы не наблюдали достоверной разницы в степени извлечения кадмия из раствора между хитозановыми и хитозан/гидроксилапатитными бусами.

Полностью сорбирует из раствора хитозан/гидроксилапатит хром, в то время как активированный уголь не сорбирует его вообще, напротив является источником иона, что может быть обусловлено химической модификацией угля с целью усилить сорбцию токсических веществ органической природы (например, цианидов) [20]. Хитозан поглощает ($39,11 \pm 2,17$) % хрома из раствора за 30 минут, в дальнейшем происходит незначительный выход элемента в раствор, и степень извлечения металла через 720 минут составляет ($27,32 \pm 0,86$) %. Хитозан/гидроксилапатит сорбирует ($57,75 \pm 1,47$) % хрома за первые

30 мин, достигая полного извлечения металла из раствора за 720 минут (рис. 11). Следует отметить, что во все временные интервалы сорбция хрома хитозан/гидроксилапатитом является достоверно выше в сравнении с чистым хитозаном.

Таким образом, следует отметить, что за 12 ч (720 мин) бусы на основе хитозана и гидроксилапатита поглощают все исследуемые элементы практически полностью (99–100 %), в то время как материалы на основе только хитозана лучше всего поглощают кадмий и медь, несколько меньшее сродство проявляют к железу, плохо поглощают хром и марганец ($Cd > Cu > Fe > Mn > Cr$), активированный уголь лучше всего также поглощает медь и кадмий, в меньшей степени железо и марганец, хром не поглощает вообще ($Cu > Cd > Fe > Mn$) (табл. 2).

При использовании в качестве сорбентов бус на основе полимера следует учитывать сложную кинетику поглощения, выход некоторых элементов в раствор в результате перестройки структуры полимера.

При использовании бус на основе хитозан-гидроксилапатита предпочтительно выдерживать бусы в контакте с очищаемой средой в течение 12 ч, в то же время за первые 30 мин указанный сорбент поглощает более или около 90 % меди, марганца, железа, кадмия и более 50 % хрома. Бусы на основе хитозана за первые 30 мин поглощают на 90 % только медь, больше 50 % – кадмий; марганец и хром на 40 %.

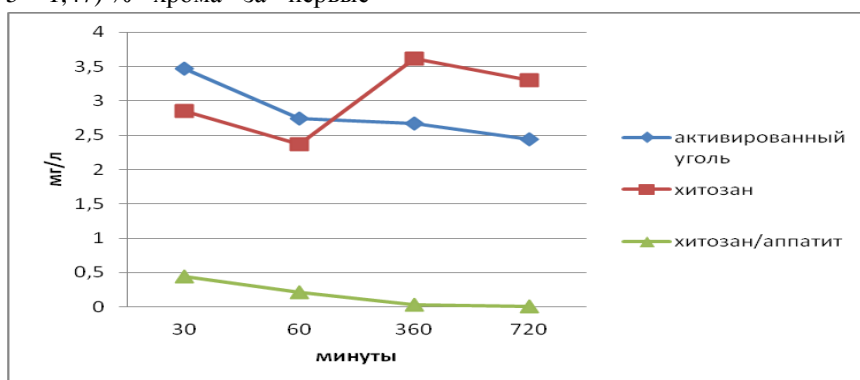


Рис. 9. Динамика снижения концентрации марганца в растворе при использовании различных типов сорбента

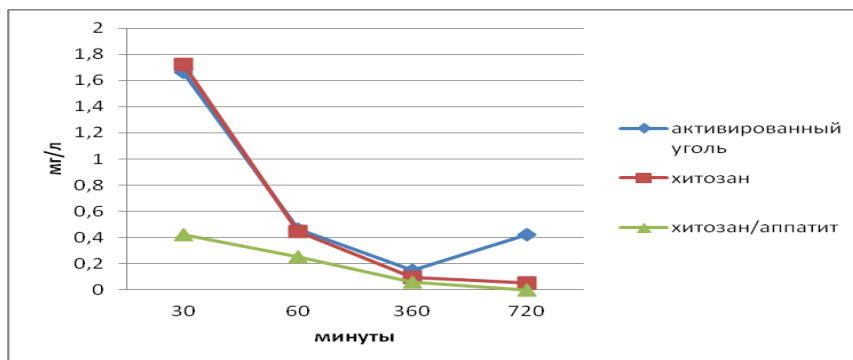


Рис. 10. Динамика снижения концентрации кадмия в растворе при использовании различных типов сорбента

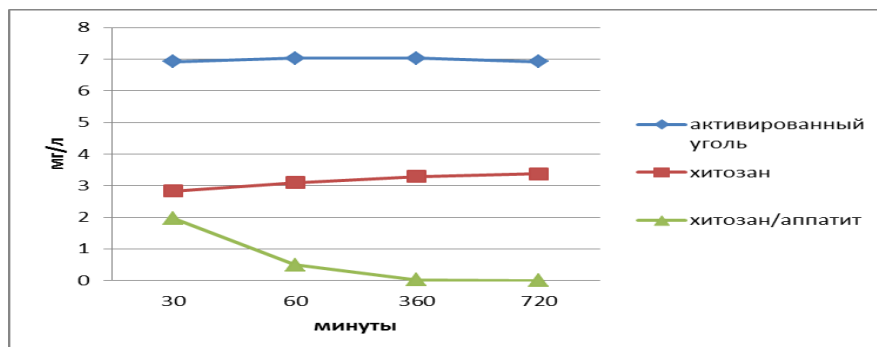


Рис. 11. Динамика снижения концентрации хрома в растворе при использовании различных типов сорбента

Выводы

1. Полученные материалы по сорбционным свойствам сопоставимы с активированным углем, а в случае хрома, марганца, железа являются более эффективными.
2. Хитозан/гидроксилапатит проявляет большую сорбционную активность по сравнению с хитозаном и активированным углем и может быть рекомендован для сорбции всех исследованных элементов.
3. Более медленная сорбция элементов, изменение сорбционной активности во времени свидетельствуют о том, что предлагаемые сорбенты можно использовать в сложных биотехнологических процессах, а также в качестве сорбентов с активностью в дистальных отделах кишечника.

References (список литературы)

1. Nikolaev VG, Mikhaylovsky SV, Gurina NM. [Modern enterosorbents and mechanisms of their action]. *Efferentnaia terapiia*. 2005;11(4):3–17.
2. Kumar MNVR. A review of chitin and chitosan applications. *React Funct Polym*. 2000;46:1–27.

3. Galed G, Heras A. Functional characterization of chitin and chitosan. *Current Chemical Biology*. 2009;3:203–230.
4. Benavente M. Adsorption of metallic ions onto chitosan: equilibrium and kinetic studies, *Licentiate thesis*. Stockholm: Royal Institute of Technology, 2008, pp. 61.
5. Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications. *Prog. Polym. Sci*. 2006;31:603–632.
6. Solovtsova OV, Grankina TYu, Krasilnikova OK, Serebriakova NV, et al. [Absorption methods of copper cations using lyophilized chitosan]. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*. 2009;45(1):39–45.
7. Wan Ngah WS, Teong LC, Hanafiah MAKM. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: a review. *Carbohydrate polymers*. 2011;83:1446–1456.
8. Qu R, Sun Ch, Wang M, Ji Ch, Xu Q, Zhang Y, Wang Ch, Chen H, Yin P. Adsorption of Au(III) from aqueous solution using cotton fiber/chitosan composite adsorbents. *Hydrometallurgy*. 2009;100:65–71.
9. Zhang GY, Qu RJ, Sun CM, et al. Adsorption of metal ions of chitosan coated cotton fiber. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008;110:2321–2327.

10. Tran HV, Tran LD, Nguyen TN. Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution. *Material Science and Engineering C*. 2010;30:304–310.
11. Sun X, Peng B, Ji Y, Chen J, Li D. Chitosan(chitin)/cellulose composite biosorbents prepared using ionic liquid for heavy metal ions adsorption. *Separations*. 2008;55:2062–2069. doi: 10.1002/aic.11797
12. Kalyania S, Ajitha Priya J, Srinivasa Rao P, Krishnaiah A. Removal of copper and nickel from aqueous solutions using chitosan coated on perlite as biosorbent. *Separation Science and Technology*. 2005;40:1483–1495. doi 10.1081/SS-200055940
13. Wan Ngah WS, Fatinathan S. Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads. *Chemical Engineering Journal*. 2008;143:62–72.
14. Vijaya Y, Popuri SR, Boddur VM, Krishnaiah A. Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption. *Carbohydrate Polymers*. 2008;72:261–271.
15. Dragan ES, Dinu MV, Timpu D. Preparation and characterization of novel composites based on chitosan and clinoptilolite with enhanced adsorption properties for Cu²⁺. *Bioresource Technology*. 2010;101:812–817.
16. Chen SB, Ma YB, Chen L, Xian K. Adsorption of aqueous Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ ions by nano-hydroxyapatite: single- and multi-metal competitive adsorption study. *Geochemical journal*. 2010;44:233–239.
17. Qi H, Jiang X, Zhou D, Zhu B, Qin L, Ma Ch, et al. Removal of heavy metals in aqueous solution using antarctic krill chitosan/hydroxyapatite composite. *Fibers and polymers*. 2013;14 (7):1134–1140.
18. Liang Zh, Wei TJ, Wang HK, Liu XK, Hong ML, Ma J. Research on preparation of hydroxyapatite/chitosan composite materials and characteristics of industrial sewage containing heavy metal treatment. *Advanced materials research*. 2013;821–822:1193–1199.
19. Akimbaeva AM, Ergozhin EE, Tovasarov AD. [Sorption of copper (II) ions using organomineral bentonite-based cationites]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniia*. 2006;4:27–29.
20. Galkin EA, Romanov YuA, Liang AB, et al.; inventors. *Adsorbent dlia sredstv zashchity* [Adsorbent for the protection means]. Patent RU 2218985. (In Russian)
21. Pogorelov MV, Bumeister VI, Tkach GF, Bonchev SD, Sikora VZ, Sukhodub LF, Danilchenko SN, et al. *Makro- i mikroelementy (obmen, patologii i metody opredeleniia: monografiia* [Macro- and microelements (exchange, pathology and estimation methods): monography. Sumy: Sumy State University Publ., 2010, 147 p.

(received 07.01.2014, published online 15.03.2014)

(получено 07.01.2014, опубликовано 15.03.2014)